

**Family list**1 family member for: **JP2003229579**

Derived from 1 application

[Back to JP2003229579](#)**1 FIELD EFFECT TRANSISTOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR****Inventor:** FUKUDA MITSUHIRO; KITA HIROSHI**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND**EC:****IPC:** *H01L51/05; H01L21/336; H01L29/786 (+9)***Publication info:** **JP2003229579 A** - 2003-08-15Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**FIELD EFFECT TRANSISTOR AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

**Publication number:** JP2003229579

**Publication date:** 2003-08-15

**Inventor:** FUKUDA MITSUHIRO; KITA HIROSHI

**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND

**Classification:**

- **International:** *H01L51/05; H01L21/336; H01L29/786; H01L51/00; H01L51/30; H01L51/05; H01L21/02; H01L29/66; H01L51/00; (IPC1-7): H01L29/786; H01L21/336; H01L51/00*

- **European:**

**Application number:** JP20020277118 20020924

**Priority number(s):** JP20020277118 20020924; JP20010362280 20011128

**Report a data error here**

**Abstract of JP2003229579**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To constitute a field effect transistor by using an organic semiconductor film and sequentially forming a source, a drain and a gate electrode, etc., on a substrate in simple processes, and to provide a method for manufacturing a semiconductor device such as a TFT element by using them.

**SOLUTION:** The field effect transistor is provided with a layer of an organic conductive compound having mixed or combined structure capable of being bonded with a metal compound at least at two or more parts in the layer and at the end of the layer; and the gate electrode, an insulator layer separating the gate electrode, and the layer of the organic conductive compound are formed on the layer of the organic conductive compound.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-229579  
(P2003-229579A)

(43)公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup> H 0 1 L 29/786 21/336 51/00	識別記号 F I H 0 1 L 29/78 29/28	テマコード <sup>*</sup> (参考) 6 1 8 B 5 F 1 1 0 6 1 6 K
---	---------------------------------------	---

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2002-277118(P2002-277118)	(22)出願日 平成14年9月24日 (2002.9.24)	(31)優先権主張番号 特願2001-362280(P2001-362280)	(32)優先日 平成13年11月28日 (2001.11.28)	(33)優先権主張国 日本 (JP)
---	-----------------------------------	--	-------------------------------------	-----------------------

(71)出願人 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	(72)発明者 福田 光弘 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内	(72)発明者 北 弘志 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
--	---	--

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界効果トランジスタ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 簡単な工程で有機半導体膜を用い、ソース、ドレイン、ゲート電極等、基板上に順次形成することによって、電界効果型トランジスタを構成することにあり、これらを用いてTFT素子等半導体装置を製造する方法を得ることにある。

【解決手段】 基板上に、その層中の少なくとも2箇所以上の部分で金属化合物と混合若しくは化合した、該金属化合物と結合しうる構造を末端に有する有機伝導性化合物の層を有し、該有機伝導性化合物の層上に、ゲート電極と、該ゲート電極及び上記有機伝導性化合物の層を隔てる絶縁体層を設けたことを特徴とする電界効果トランジスタ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、その層中の少なくとも2箇所以上の部分で金属化合物と混合若しくは化合した、該金属化合物と結合しうる構造を末端に有する有機伝導性化合物の層を有し、該有機伝導性化合物の層上に、ゲート電極と、該ゲート電極及び上記有機伝導性化合物の層を隔てる絶縁体層を設けたことを特徴とする電界効果トランジスタ。

【請求項2】 前記有機伝導性化合物の層中の、金属化合物と混合若しくは化合した部分が前記有機伝導性化合物と金属原子とが結合した有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の電界効果トランジスタ。

【請求項3】 インクジェット法により、ソース又はドレイン電極を構成する有機金属化合物のパターンを有機伝導体性化合物層中に形成することを特徴とする電界効果トランジスタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、簡単なプロセスで形成が可能な、有機伝導性材料及び、該伝導性材料薄膜を用いた電界効果トランジスタ、スイッチング素子又その製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。またさらに情報化の進展に伴い、従来紙媒体で提供されていた情報が電子化されて提供される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運び可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。

【0003】 一般に平板型のディスプレイ装置においては液晶、有機EL、電気泳動などを利用した素子を用いて表示媒体を形成している。またこうした表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度などを確保するために、画像駆動素子としてアクティブ駆動素子（TFT素子）を用いる技術が主流になっている。例えば通常のコンピュータディスプレイではガラス基板上にこれらTFT素子を形成し、液晶、有機EL素子等が封止されている。

【0004】 ここでTFT素子には主にa-Si（アモルファスシリコン）、p-Si（ポリシリコン）などの半導体を用いることができ、これらのSi半導体（必要に応じて金属膜も）を多層化し、ソース、ドレイン、ゲート電極を基板上に順次形成していくことでTFT素子が製造される。こうしたTFT素子の製造には通常、スペッタリング、その他の真空系の製造プロセスが必要とされる。

【0005】 しかしながら、このようなTFT素子の製造では真空チャンバーを含む真空系の製造プロセスを何

度も繰り返して各層を形成せざるを得ず、装置コスト、ランニングコストが非常に膨大なものとなっていた。例えばTFT素子では通常、それぞれの層の形成のために、真空蒸着、ドープ、フォトリソグラフ、現像等の工程を何度も繰り返す必要があり、何十もの工程を経て素子を基板上に形成している。スイッチング動作の要となる半導体部分に関してもp型、n型等、複数種類の半導体層を積層している。

【0006】 こうした従来のSi半導体による製造方法ではディスプレイ画面の大型化のニーズに対し、真空チャンバー等の製造装置の大幅な設計変更が必要とされるなど、設備の変更が容易ではない。

【0007】 一方、近年有機半導体の研究とともに有機物をSi材料に代えてこうした回路に組み込むことも考えられている。こうしたTFT素子を実現するための有機半導体としてはこれまでに、特許文献1に開示されているペンタセンやテトラセンといったアセン類、特許文献2に開示されている鉛フタロシアニンを含むフタロシアニン類、ペリレンやそのテトラカルボン酸誘導体といった低分子化合物や、特許文献3には $\alpha$ -チエニールもしくはセクシチオフェンと呼ばれるチオフェン6量体を代表例とする芳香族オリゴマー、さらにはポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリ-p-フェニレンビニレンといった高分子化合物が提案されている。（これらの多くは、また非特許文献1に記載されている）しかしながら、有機半導体はキャリア移動度が充分でなく、又、伝導性に異方性を示すものが多く、基板上に有機分子を配向させる必要があったり、又、材料の配向連続性が確保されないと、不連続な部分において電荷輸送に大きな障壁が生じるため電荷輸送性が大きく阻害される。従って、配向や材料としての均一性を保つために特殊な配向技術や、真空系の製造プロセスを繰り返すなど製造プロセス上の問題は依然解消されていない。また、これまでに提案してきた有機電界効果トランジスタは、そのほとんどが金属電極と有機半導体層が直接に接触する形態のものであり、電極界面における金属-有機物の接触状態について考慮されているとは言い難い。

## 【0008】

【特許文献1】特開平5-55568号公報

## 【0009】

【特許文献2】特開平5-190877号公報

## 【0010】

【特許文献3】特開平8-264805号公報

## 【0011】

【非特許文献1】アドバンスド・マテリアル（Advanced Material）誌2002年第2号99～117ページ

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は簡単な工程で有機半導体膜、ソース、ドレイン、

ゲート電極等を基板上に順次形成することによって、新規な組成を有する電界効果型トランジスタを提供すること、さらにこれらを用いてTFT素子等半導体装置を製造する方法を得ることにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の手段によって達成される。

【0014】1. 基板上に、その層中の少なくとも2箇所以上の部分で金属化合物と混合若しくは化合した、該金属化合物と結合しうる構造を末端に有する有機伝導性化合物の層を有し、該有機伝導性化合物の層上に、ゲート電極と、該ゲート電極及び上記有機伝導性化合物の層を隔てる絶縁体層を設けたことを特徴とする電界効果トランジスタ。

【0015】2. 前記有機伝導性化合物の層中の、金属化合物と混合若しくは化合した部分が前記有機伝導性化合物と金属原子とが結合した有機金属化合物を含有することを特徴とする前記1に記載の電界効果トランジスタ。

【0016】3. インクジェット法により、ソース又はドレイン電極を構成する有機金属化合物のパターンを有機伝導性化合物層中に形成することを特徴とする電界効果トランジスタの製造方法。

【0017】以下、本発明を詳細に説明する。通常の電界効果トランジスタ又スイッチング素子に用いられるSi半導体材料ではソース部、ドレイン部にゲート電極を組み合わせ、ゲート電極に電位を印加することにより半導体層中のチャネルを形成を制御し、ソース、ドレイン間の電流のON, OFFを制御する。しかし前述のように通常の半導体材料では真空蒸着等の設備が必要となる。

【0018】一方有機材料、特に有機半導体材料の中には特殊な挙動を示すものが見つかっているが、こうした素材の特殊な挙動およびこうした素材自体がもつ物性に対して、充分な性能を有するトランジスタやスイッチング素子又TFT素子等への十分な実装法が得られているとはいえない。

【0019】本発明は、特定の構造を有する有機伝導性化合物からなる層に、金属化合物を適用することによって、ソース及びドレイン電極等の電極対を有機伝導性化合物からなる半導体膜上に形成し、更にゲート電極を組み合わせることで電界効果トランジスタを容易に構成できることを見いだしたものである。

【0020】半導体材料として有機化合物を用いた場合、ソース、ドレイン部に、導体である金属電極を組合せ用いると、金属-有機伝導体間はショットキー障壁が高いため、電流が流れ難いが、本発明の如く金属塩、金属錯体等の金属化合物が、本発明に係わる有機伝導性化合物と混合又は化合することによって得られた、該有機伝導性化合物よりも電気伝導度の高い(有機金属錯体等

の有機金属化合物を含有する)化合物を金属材料と組み合わせた複合材料を、ソース、ドレイン電極として形成することで該障壁を減らし電流を流れやすくすることが出来、実用的な電界効果トランジスタを構成することが出来た。

【0021】本発明の伝導性材料は、金属原子もしくは金属イオンと結合しうる構造単位を両末端に有する有機伝導性化合物を用いるものである。

【0022】金属原子もしくは金属イオンと結合しうる構造単位としては、金属もしくは金属イオンと配位結合を形成する構造単位、又金属イオンとイオン結合を形成するもの、又、金属原子と共有結合を形成する構造単位であっても構わない。中でも、金属もしくは金属イオンと配位結合を形成する構造単位が好ましく、金属に配位する原子が環状構造の一部を構成した3座以上の配位子例えば、クラウンエーテルやフタロシアニン等に代表される環状の配位子が、金属原子と配位結合を形成しやすく、障壁が低くキャリア伝導性にも優れた電極を構成するため好ましい。

【0023】本発明に係わる両末端に金属原子と結合しうる構造単位を有する有機伝導性化合物と結合、例えば塩形成、錯形成して電極としての有機金属化合物からなる伝導性材料を形成する金属化合物としては、例えば周期律表第6族から11族の金属原子を含有する化合物が挙げられ、この中でもイリジウム、ロジウム、ルテニウム、白金、金、銀、サマリウム、オスミウム、パラジウム、ニッケル、コバルト、ユーロピウム等の金属化合物が好ましく、これらの金属の塩が好ましい。しかしながらこれらの金属の錯体からも選択でき、錯体について

30 は、該両末端に金属原子或いは金属イオンと結合しうる構造単位を有する有機伝導性化合物の金属原子或いは金属イオンと結合しうる構造単位と、前記金属化合物との結合により形成される例えば錯体の安定度定数が、前記金属化合物が錯体である場合、その安定度定数よりも大きければ特に問題はない。特に塩が好ましい。

【0024】又、両末端に配位結合等によって金属と結合を形成する構造単位を有する有機伝導性化合物として具体的には、アセチレンジーアル、ビニレン(置換されていてもよい)、 $-C(R)=N-$ (Rは水素原子または1価の有機基)、 $-N=N-$ 、アリーレン(置換されていてもよい)等の構造単位等から選ばれる各単位が任意に組み合わされた互いに共役鎖を形成した共役化合物が挙げられる。ここにおいて、アリーレンとしては例えば、p-フェニレン、o-フェニレン、1,4-ナフチレン等の炭素環のみでなく、2,5-チエニレン、2,5-ピロリレン等のヘテロ原子を有する共役した環システムも含まれる。これらの各構造単位は、本発明において用いられる、好ましい電気伝導度を有するためには、例えば4個以上の構成単位が共役して結合していることが好ましい。

【0025】又、後述するポリアニリン等も有機伝導性化合物として有用である。又両末端を構成する具体的な基としては、陰イオンを形成して金属と塩或いは錯形成する基を含有する基を有する構造単位や、後述する、配位結合を形成する基を含有する基を有する構造単位、2座、或いは3座以上の配位子を構成する構造単位等が挙げられる。

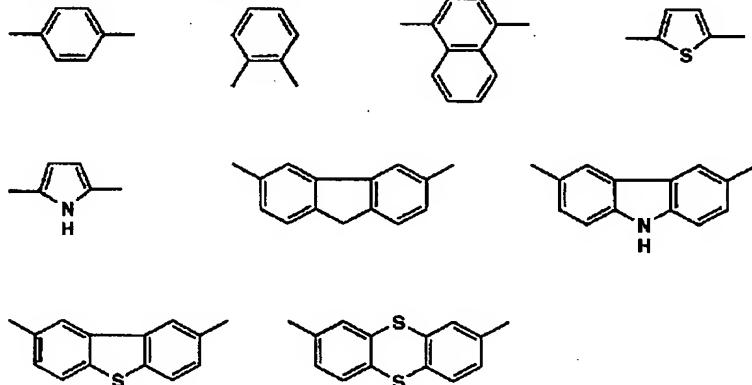
【0026】本発明に係わる、金属原子もしくは金属イオンと結合しうる構造を末端に有する有機電導性化合物は好ましくは下記一般式(1)で表される。

【0027】一般式(1)



ここにおいて、Aはアセチレンジーアイル、置換されていてもよいビニレン、 $-C(R)=N-$ (Rは水素原子または1価の有機基)、 $-N=N-$ 、共役鎖が互いに連結するアリーレンから選ばれる各単位が任意に組み合わされた、互いに共役鎖を形成する構造単位を表し、共役鎖を形成する各単位は4個以上連結していることが好ましい。さらに共役鎖を形成する構造単位が互いに結合することにより、共役鎖の少なくとも一部が環状構造を形成していてもよい。 $L^1$ 及び $L^2$ は金属原子もしくは金属イオンと結合しうる構造単位を表す。ここにおいて、 $L^1$ 及び $L^2$ は互いに異なっていても同じでもよい。

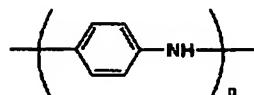
【0028】又、Aとしてはポリアニリン構造単位でも\*



【0033】又、ポリアニリンとは以下に示す構造単位を有するものを表す、

【0034】

【化2】



【0035】ここにおいて、nは1以上の整数を表す。又、ベンゼン環上には置換基を有していてもよい。(n=1の場合は通常ポリアニリンとはいわないが、ここでは定義上含めることとする)又、nは好ましくは4以上50以下でありnが小さいと前記電気伝導度が小さく本発明の効果が小さい。

【0036】従って、前記一般式(1)におけるAにお

\* 好ましく、やはりアニリン単位を4つ以上有するものが好ましい。

【0029】ここにおいてAで表されるビニレンは、 $-C(R)=C(R)-$

で表され、Rは水素原子乃至置換基を表し、置換基としては、好ましくは、炭素数20までのアルキル、アリール、シアノ、ハロゲン原子、炭素数22までのアルコキシカルボニル等である。2つのRは互いに異なっていてもよく、π電子、非共有電子対等を有する置換基が好ましい。

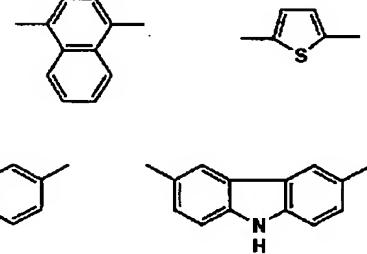
【0030】 $-C(R)=N-$

で表される2価の連結基においてRは水素原子または1価の有機基を表し、1価の有機基の例としては前記 $-C(R)=C(R)-$ の説明において、置換基Rの例として挙げられたものと同様の置換基を挙げができる。

【0031】又、アリーレンとは共役環構造を有する前記の様な2価の基を表し、これらは置換基を有していても構わない。又、これらアリーレンは他のアセチレンジーアイル、ビニレン等の構成単位と共にしている。アリーレンの具体的な例としては以下の構造が挙げられる。

【0032】

【化1】



いては、上記のアセチレンジーアイル、ビニレン、 $-C(R)=N-$ (Rは水素原子または1価の有機基)、 $-N=N-$ 、アリーレン、ポリアニリンからなる各構造単位が互いに共役する形で組み合わされ結合している。

【0037】Aとしては、上記のうち、ビニレン、アリーレン構造単位から構成される場合が好ましく、共役するアリーレン構造を有している場合が最も好ましい。

【0038】又、更には、アリーレン鎖を構成する単位がベンゼン、アセン、フルオレン、チオフェン又はピロールから選ばれることが好ましく、ここにおいてアセンとはナフタレン、フェナントレン、ピレン、ペンタセン等ベンゼン環が複数縮合した環構造を有するものをさす。

【0039】例えば、Aが前記ビニレン、アリーレン構造単位から構成される場合としては、アリーレンとビニ

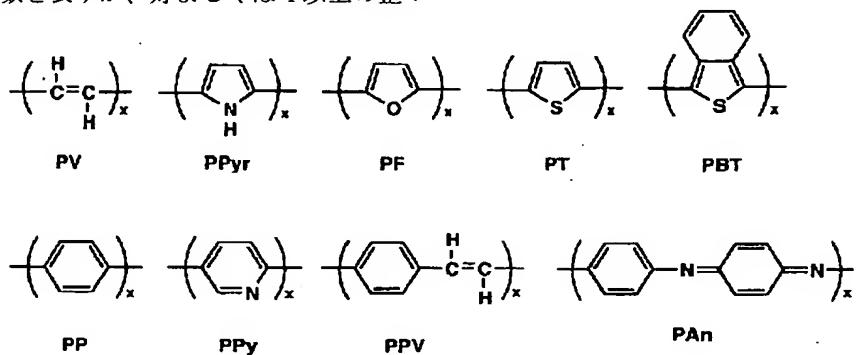
レンの交互構造、例えば PPV (ポリフェニレンビニレン) 等があり、又、共役するアリーレン構造を有している場合としては、ポリチオフェン、ポリピロール等が代表的である。

【0040】以下にこれらの例を示す。ここにおいて、  
 $x, y$  は 1 以上の整数を表すが、好ましくは 4 以上の整数。

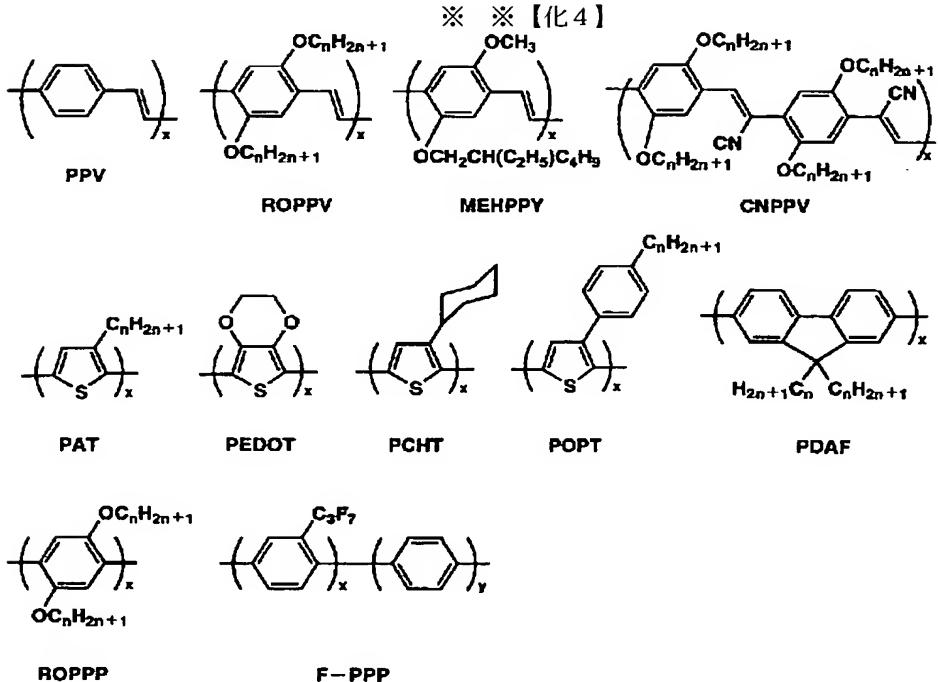
\* 数であり、又 500 以下の整数である。中でも  $x$  と  $y$  の合計が 4~50 の整数である場合特に好ましい。  $n$  も 1 以上の整数を表し、好ましくは 20 以下である。

[0 0 4 1]

【化3】



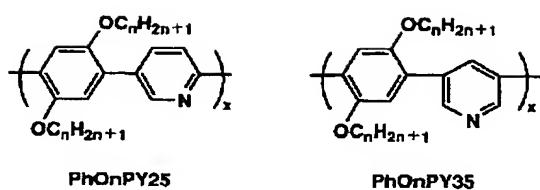
【0042】



[0043]

【化5】

9



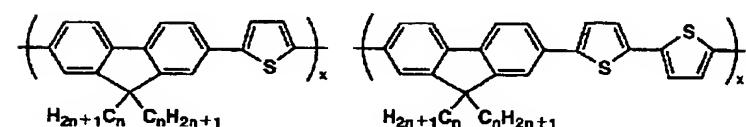
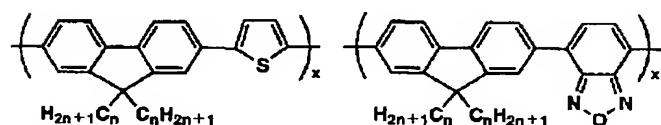
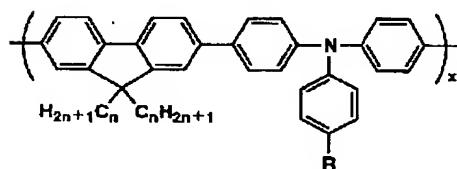
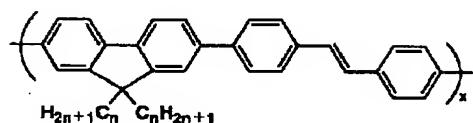
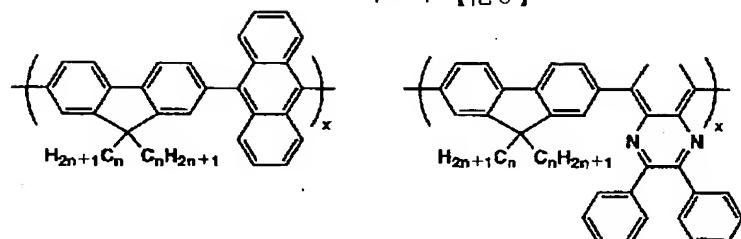
PhOnPY25

PhOnPY35

m-LPPP

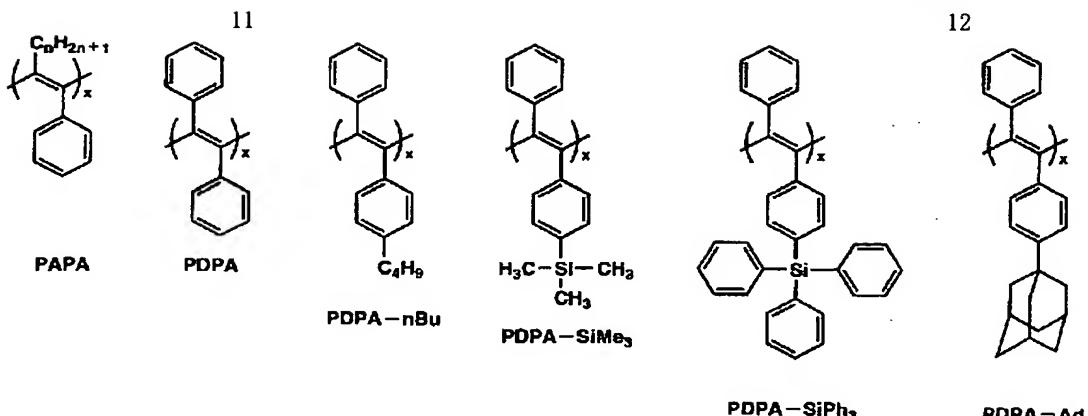
【0044】

\* \* 【化6】



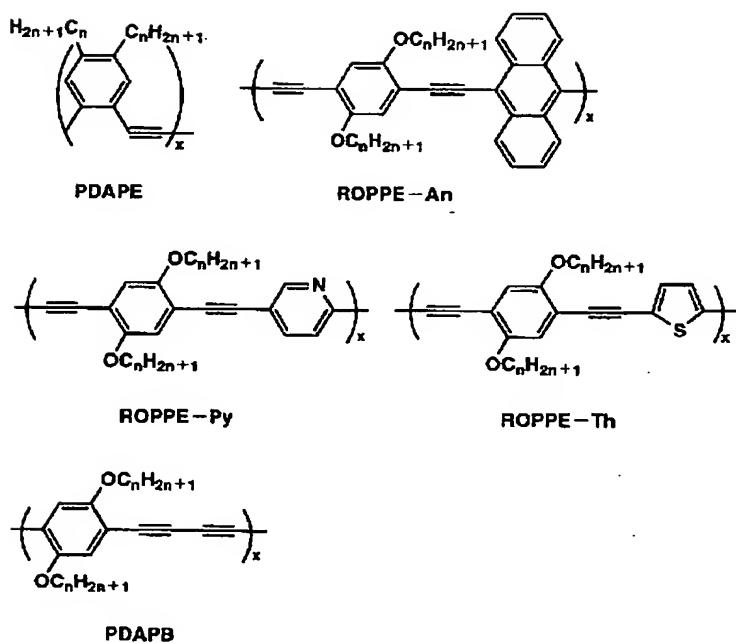
【0045】

【化7】



【0046】

\* \* 【化8】

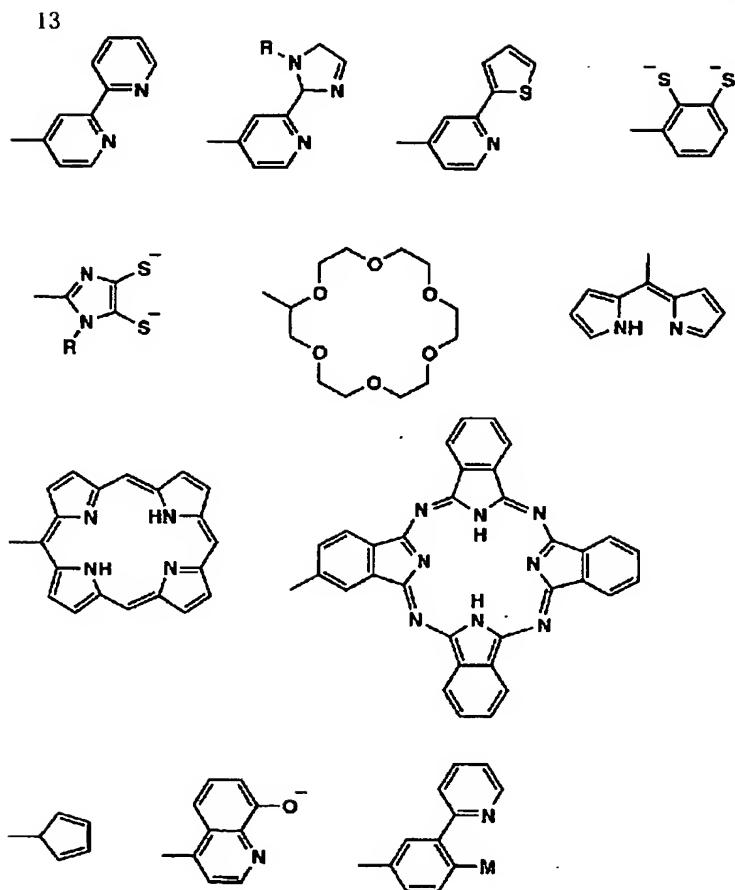


【0047】前記一般式(1)において、 $L^1$ 又は $L^2$ で表される金属原子もしくは金属イオンと結合しうる構造単位としては、金属原子もしくは金属イオンと塩を形成したり、又、共有結合を形成できるものでもよいが、特に配位する基(配位子)を有するものが好ましい。ここでいう配位子としては配位結合形成するものでなく、例えば $\pi$ 錯体を形成するものやクラウンエーテル等も含むものとする。特に、末端が配位結合を形成する構造単位の時、2座の配位子を形成する構造単位の時、該配位子を配位結合を形成する構造単位として有する有機伝導性化合物層及び金属化合物が該有機伝導性化合物と結合して形成される有機金属化合物を含有す得る電極材間の障壁が低く好ましい。又、金属に配位する原子が環

状構造の一部を構成した3座以上の配位子例えば、クラウンエーテルやフタロシアニン、ポルフィリン等に代表される環状の配位子である場合障壁が低く好ましい。好ましい構造としては以下に挙げられるが、これらはさらに置換基を有していてもよい。置換基の例としては炭素数20までのアルキル基、芳香族基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられ、これらの置換基はさらに前記の置換基によって置換されていてもよい。

【0048】

【化9】

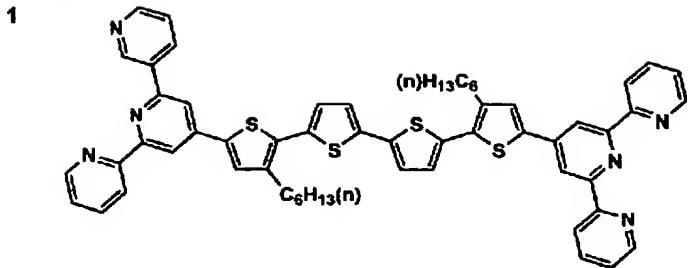


【0049】ここにおいて、Rは水素原子、炭素数1～22迄のアルキルを表す。又、Mは金属原子（例えばイリジウム等）が共有結合している場合を表しており、この金属原子が他の共役化合物の末端の配位子部分と結合してネットワーク構造を構成するように作用してもよい。

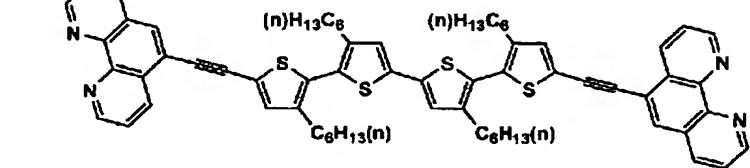
【0050】これら、本発明に係わる金属原子もしくは金属イオンと結合しうる構造単位を末端に有する共役化合物の好ましい例について以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

30 【0051】  
【化10】

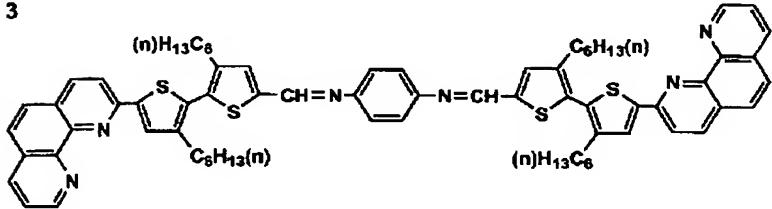
15



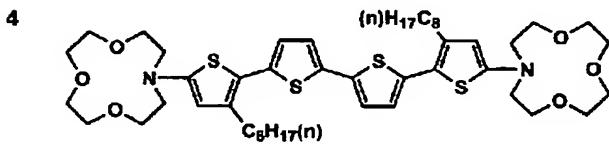
2



3



4

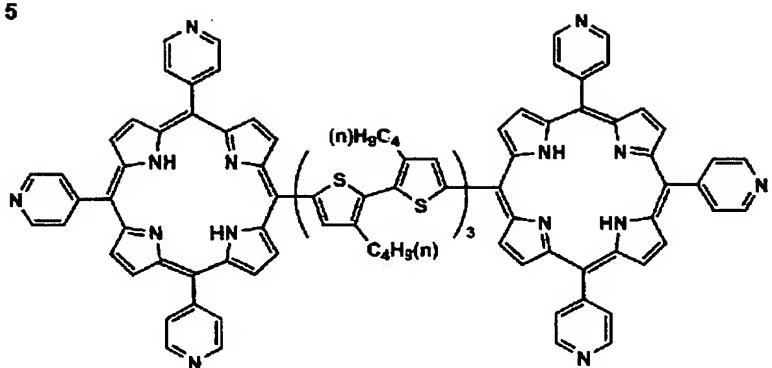


【0052】

【化11】

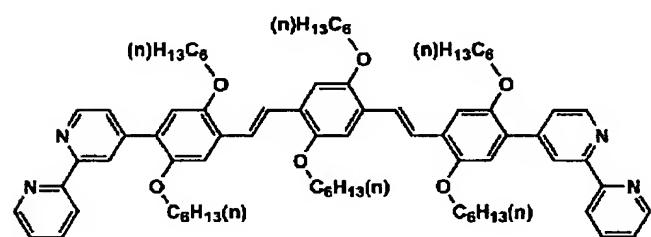
17

5

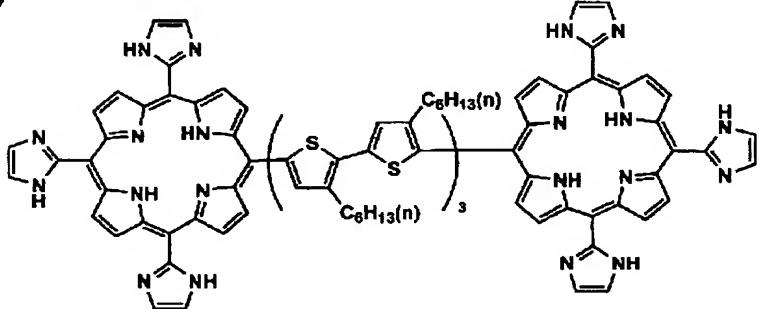


18

6

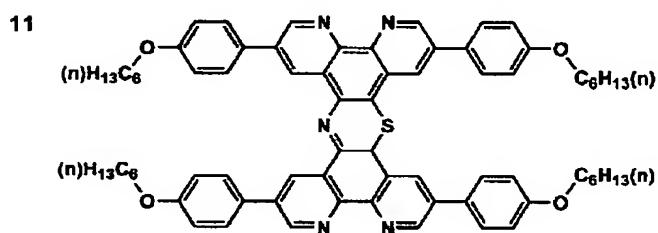
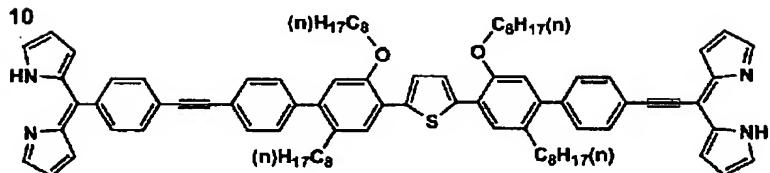
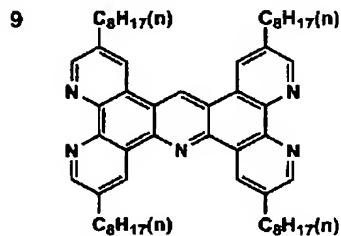
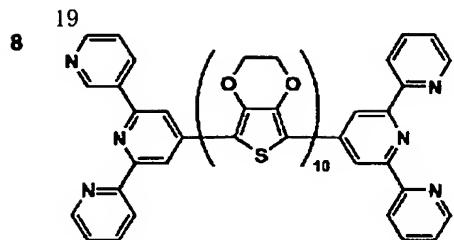


7

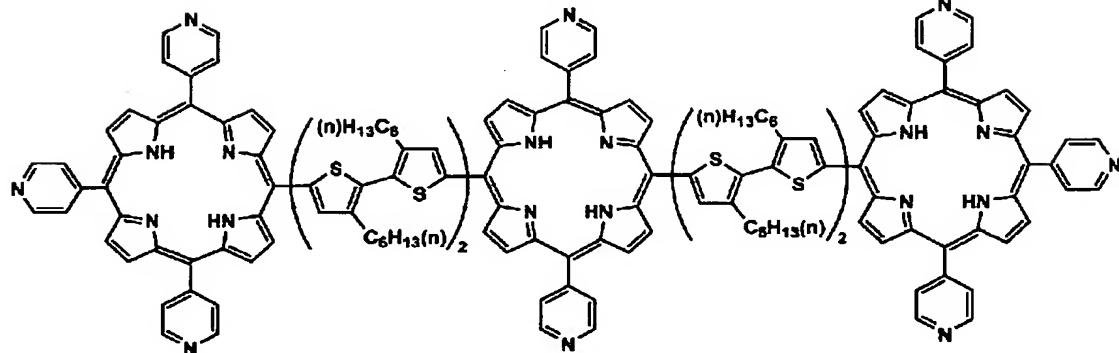


【0053】

【化12】



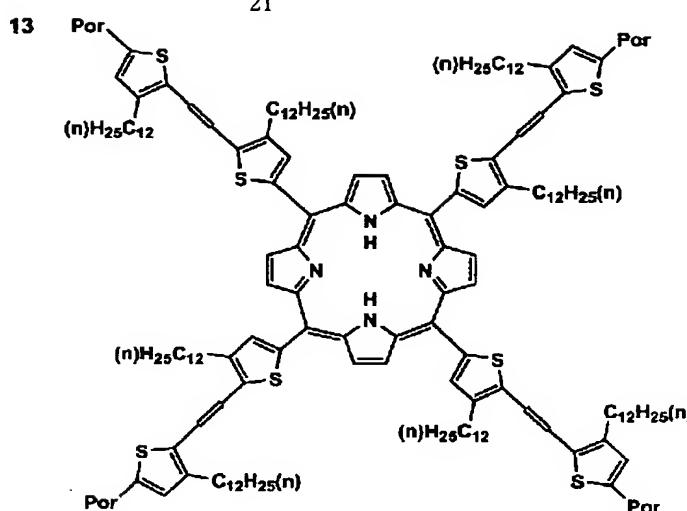
【0054】



\* \* 【化13】

【0055】

【化14】



【0056】本発明の化合物はジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ・パーキン・トランザクション2 (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2) 第10巻2281~2288ページ、テトラヘドロン (Tetrahedron) 第50巻11893~11902ページ、ヘテロサイクルズ (Heterocycles) 30巻645~658ページ、シンセシス (Synthesis) 1993年1099~1103ページ、ブレタン・オブ・ケミカル・ソサイエティ・オブ・ジャパン (Bulletin of Chemical Society of Japan) 62巻1539~1546ページ、テトラヘドロン51巻 (1995) 3895~3904ページ、テトラヘドロン・レターズ (Tetrahedron Letters) 42巻5327~5329ページ、ケミストリーレターズ (Chemistry Letters) 10巻1123~1124ページ、ケミカル・コミュニケーション (Chemical Communication) 1999年2347~2348ページ、有機合成化学協会誌 2001年3月号607~612ページ、テトラヘドロン・レターズ42巻5659~5662ページ、同6869~6872ページ、新実験化学講座 (丸善株式会社刊) 第14巻第一分冊 (「有機化合物の合成と反応 (I)」) 39~62ページ等に記載の方法を用いて合成することができる。

【0057】以下に、本発明に係わる共役化合物の代表的合成例を示す。

#### 化合物例1の合成例

2-ブロモ-3-ヘキシルチオフェン1を5g、ジエチルエーテル30ml中にマグネシウム切片0.5gを入れたフラスコに、窒素雰囲気下にて徐々に加えた。マグネシウム切片がほぼ消失したら、得られた褐色溶液を、

2, 2' -ジブロモビチオフェン3. 2gと1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノプロパン) ニッケルジクロリド0. 1gをジエチルエーテル250mlに加えた懸濁液に、窒素雰囲気下にて加え、室温で6時間攪拌した。

20 得られた反応混合物から不溶物を濾別し、濾液からトルエンにて有機物を抽出した後、これを濃縮して、得られた褐色油状物質をシリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製して、チオフェン4量体3を2. 5g得た。(収率52%)

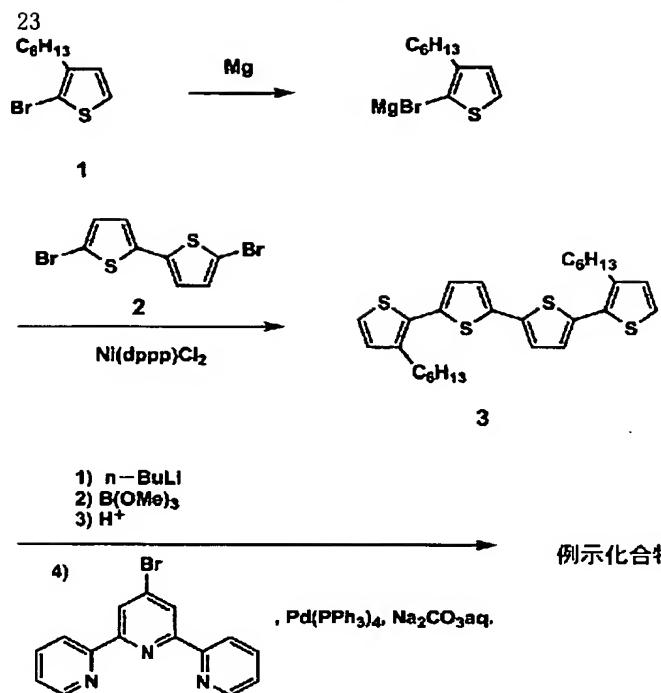
チオフェン4量体3を2. 5g、テトラヒドロフラン30mlにて溶解し、これを窒素雰囲気下で-70℃まで冷却した。ここへn-ブチルリチウムの1. 6Mヘキサン溶液を1. 3ml滴下して、徐々に温度を上げて0℃で1時間攪拌を続けた。この後、反応混合物を再び-7

30 0℃に冷却し、トリメトキシボラン2. 5gをテトラヒドロフラン30mlに溶解した溶液を滴下して、-70℃で1時間攪拌した後、低温浴を取りさって徐々に昇温して、室温で3時間攪拌を行った。反応混合物に希塩酸を加えて攪拌した後に有機層を分離し、これを濃縮して得られた褐色の油状生成物に、トルエン100ml、ブロモターピリジン6. 3g、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム4. 6gを加え、さらに炭酸ナトリウム8. 2gを水50mlに溶解した水溶液を加えて、窒素雰囲気下で6時間、還流温度にて攪拌した。反応混

40 合物から水層と不溶物を除き、有機層を濃縮してシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製して、例示化合物1の結晶を2. 1g得た(収率22%)。構造はNMRスペクトルおよび質量分析スペクトルにより確認した。

【0058】

【化15】



【0059】本発明に係わるこれらの共役化合物と結合を形成する金属化合物としては前述した様に、元素周期表第6族から11族の金属、具体的にはイリジウム、ロジウム、ルテニウム、プラチナ、金、銀、サマリウム、オスミウム、パラジウム、ニッケル、コバルト又はユーロピウム等の金属化合物であることが好ましい。本発明に用いる金属化合物は錯体であってもよく、前記有機伝導性化合物との結合により形成される錯体の安定度定数がより大きいものであれば問題ないが、特に塩が好ましい。具体的な化合物としては、上記金属の塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩、アセチルアセトナート錯体等であるが、塩化ニッケル、硫酸ニッケル等アルコール等有機溶剤に溶けるものが電極、又、有機伝導性化合物層等に対する親和性が高く好ましい。

【0060】本発明に係わる、上記、金属原子もしくは金属イオンと結合しうる構造単位を末端に有する有機伝導性化合物は溶媒として、例えば、ジエチルエーテルやジイソプロピルエーテル等の鎖状エーテル系溶媒、テトラヒドロフランやジオキサンなどの環状エーテル系溶媒、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルムや1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系溶媒、トルエン、o-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、m-クレゾール等の芳香族系溶媒、N-メチルピロリドン、2-硫化炭素等の溶剤に溶解して(完全溶解していなくともよいが溶解しやすいものが好ましい)、支持体上に塗布することで、支持体上に有機伝導性化合物層を形成することができる。又、用いられる有機伝導性化合物によっては、特に膜形成後にアニーリングを行うことにより、例えば塗布後、乾燥時に200℃を越えない温度で処理することで、伝導性を向上させる

20 ことが出来る。又、本発明に係わる有機伝導性化合物層の伝導性を得るために配向処理等は必ずしも要求されないが、比較的低分子量の有機伝導性化合物の場合には、配向がより伝導性をたかめる場合があり、支持体(基体)表面にラビング等の処理を行うことにより伝導性を高めることも可能である。

【0061】本発明においては、配位子を末端に有する有機伝導性化合物からなる層を塗設して、該伝導性層中の一部分を金属塩或いは金属錯体等の金属化合物と混合し、該金属塩或いは金属錯体等の金属化合物を添加した部分に、有該有機伝導性化合物と有機金属化合物(好ましくは有機金属錯体)とが混合或いは化合した部分を生成させ、その部分を電極として、電界効果トランジスタを形成する。混合或いは化合したということは、混合することによって錯体形成が起こっていることは間違いないものの、単に混合した形態での寄与がある可能性も排除できないためである。

【0062】本発明に係わる金属原子或いは金属イオンと結合することのできる構造単位を末端に有する有機伝導性化合物の伝導性のレベルは材料の種類によっても変化するが、又、例えばポリアセチレンにヨード化合物をドープしたり、ドーピング等によっても変化する。ドーパントとしては、ルイス酸(塩化鉄、塩化アルミニウム、臭化アンチモン等)やハロゲン(ヨウ素や臭素など)、スルホン酸塩(ポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩(PSS)、p-トルエンスルホン酸カリウム等)などがあり、ドーピングにより伝導性を調整することも出来る。いずれにしても、本発明の有機伝導性化合物を用いることで、混合及び塗布・乾燥という簡単な操作で上記のような、有機伝導性化合物薄膜を形成できる。従って、IC基板の一部やTFT等、該有機伝導性

化合物による半導体膜を單一デバイスでなく、集積したアレイとして、パターン形成したい場合でも、マスク形成、エッチング等のリソグラフィー技術によるほか、スクリーン印刷やインクジェット印刷等によりパターンを直接印刷することにより有機伝導性化合物の層を形成出来る。

【0063】次いで、本発明に係る、これらの有機伝導性化合物を用いた電界効果トランジスタについて述べる。

【0064】以下、これら本発明に係る有機伝導性化合物薄膜を用いた電界効果トランジスタについて説明する。

#### 【0065】

【発明の実施の形態】有機伝導性化合物としてはp-型半導体を形成するものが一般的であるが、様々な有機半導体を用いて電界効果トランジスタを構成することはよく知られている。図1は有機半導体層を有する電界効果トランジスタの一例を示す断面図である。有機半導体層Aに絶縁体層1を介して接する導体（例えばAu、Cu、Al等の金属）からなるゲート電極Gを配し、有機半導体層にそれぞれソース、ドレインとなる電極B、B（より伝導性の高い伝導性化合物や金属等の導体からなる電極材料）を組合せ、所望エンハンスマント形電界効果トランジスタを形成したものである。該ゲート電極と有機半導体ソース電極間に電位を印加し、電界をかけることで、該有機伝導性材料層中即ちソース、ドレイン電極間に流れる電流を制御できる。しかしながらソース、ドレイン電極物質として金属を用いた場合には有機伝導性化合物層と金属電極界面との障壁が大きく、余り実用的な特性を得ることが出来ない。又、障壁を減らすべく、より伝導性の高い別の半導体を電極材料として用いた場合には電極からの導電線の取り出しが問題となる等、実用レベルとするには問題が多い。

【0066】本発明に係る金属化合物と結合しうる構造を末端に有する有機伝導性化合物は末端に金属化合物と結合しうる、例えば配位子などの構成単位を有しているため、金属化合物と混合したところで前記有機伝導性化合物と金属原子とが混合或いは化合し、有機金属化合物を含有する材料部分を生成する。これら有機金属化合物を含有する材料の生成により母体となる有機伝導性化合物よりも伝導性が高く、且つ、電極乃至リード線となる金属材料に親和性が非常に高い部分が形成されるので、ここを電極として用いることによって、より伝導性の高い物質を形成すると同時に金属材料（導電線）との接続がとりやすく、即ち、電流の取り出し容易な電界効果トランジスタを構成することができる。ソース、ドレイン電極周りの化学変化の詳細や物理的な構造等について、或いは、ゲート電極への電位の印加で、導通する即ち、有機伝導性化合物層中にチャネルが形成される詳細なメカニズム等は不明であるものの良好な電界効果ト

ンジスタとして作用する。

【0067】従って、本発明は、基板上に、その層中の少なくとも2箇所以上の部分で金属化合物と混合した、該金属化合物と結合しうる構造を末端に有する有機伝導性化合物の層を有し、該有機伝導性化合物の層上に、ゲート電極と、該ゲート電極及び上記有機伝導性化合物の層を隔てる絶縁体層を設けたことを特徴とする電界効果型トランジスタである。該2ヶ所の部分がソース、ドレイン電極を構成しここから電流を取り出すことが出来る。

【0068】図2は本発明の電界効果トランジスタの構成の一例を示す断面図である。図2は図面を簡単にするために、一組の電界効果トランジスタの構成のみあらわしているが、より大きな集積アレーの一部を表していくてもよい。

【0069】先ず、支持体となる基板Sは、例えばセラミック、ガラス、ポリマーのような絶縁体であり、硬質なものでも、柔軟なものでもよく、又エポキシ樹脂又はセラミックの標準的なプリント回路基板でもよい。図2においては、基板S上にスパッタリング法を用いてクロム膜を形成し、クロム膜上にレジストパターンをマスクとしてエッチングを行いクロムからなるソース、ドレイン電極B、B及びこれに接続する導電線パターン（図では省略）を形成している。金属材としてはクロムに限らず、金、アルミニウム、ポリシリコン等多数の金属導体のうち任意のものを使用でき、又ポリアニリンのような有機導体を使用することも出来、更に電極としてインジウム錫酸化物を使用することも出来る。

【0070】次いで、形成したソース、ドレイン電極B、Bパターン上に、本発明に係る金属化合物、例えば、塩化ニッケルのエタノール溶液をクロムパターン上のソース、ドレインを形成する箇所に適用する。金属化合物を金属表面に適用するには、揮発性を有するメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等有機溶剤溶液が好ましくこれを、印刷法又はインクジェット法によりパターン通りに印刷或いは吐出する方法で形成できる。又、マスクを形成して金属表面のみに適用する方法を用いることも出来る。

【0071】該金属化合物の適用後に、本発明に係る末端に金属化合物と結合しうる構造単位を有する有機伝導性化合物がなる有機半導体層Aを塗設する。該層を塗設することによって前記クロムパターン上に適用した、金属化合物（塩化ニッケル）が該有機伝導性化合物と混合乃至化合して有機金属化合物（該有機伝導性化合物のニッケル錯体等）を含有する領域Cを生じ、該有機金属化合物を含有する領域Cがクロムパターン上に形成される。有機伝導性化合物からなる有機半導体膜を塗設後、例えば加温し乾燥させる過程で本発明に係る有機伝導性化合物は適用した金属化合物と有機金属化合物を形成することで電極基材（この場合はクロム表面）との

又有機伝導性化合物との親和性を増し、障壁の少ない界面が形成される。該結合を充分におこすためには200°Cを超えない温度で加温しアニール等を行う事が好ましい。図中においてクロムからなる電極Bと有機伝導性化合物からなる有機半導体層Aの界面に形成された領域Cがソース、ドレイン電極B、Bと協同して実際の電極を構成する。

【0072】該有機伝導性化合物の層A上には絶縁体層Iが形成されている。絶縁体層には、例えばSiO<sub>2</sub>或いはTiO<sub>2</sub>等の薄膜があり、例えば特開2000-327310及び特開2000-344504等にも記載されているアルコキシシランを用いたゾルゲル法、或いは、プラズマCVD法や、特開平11-133205号、同11-61406号、特開2000-185362、同2000-147209、同2000-121804等に記載された大気圧でのプラズマ放電処理等によつても形成可能である。

【0073】又、柔軟な膜を形成する場合には例えば、ポリマー材料等を使用することができ、ポリイミド又は類似の有機ポリマー材料がある、例えば日産化学製ポリイミドRN-812があり、0.1~1μmの層に容易にスピンドルコーティング、溶液流延等によって形成可能である。

【0074】次いで、ゲート電極Gを導電性の材料、例えばAuのパターンをマスクパターン形成後蒸着によつて形成し、電界効果トランジスタを形成する。

【0075】電極材料は上記Auのほか、アルミニウム、TiPdAu、TaN、Ni等金属のほか、ポリアニリン及び金属を含むポリマーインキのような導電性ポリマーからも選択でき、ある程度柔軟性を要求される用途の場合にはポリマー導体を使用する方が有利であり、又、マスク/パターニングという操作よりも、印刷例えばインクジェット法等をもちいてパターニングが可能であり、これらを適用してゲート電極を形成してもよい。

【0076】電極を印刷法やインクジェット法によりパターニングし、前記液体材料の適用によって誘電体層を形成する方法をとることで、本発明の有機伝導性化合物又ソース、ドレイン電極を構成する金属化合物の場合には、上記のように流動性を有する材料として支持体上への層形成が可能であり、特に印刷法、インクジェット法等の方法で半導体膜又ソース、ドレイン電極パターンを形成できるので、マスク/パターニングを繰り返し基板を作製する方法に比べ、回路形成が容易となり好ましい。

【0077】この様にして、本発明に係わる有機伝導性材料及び金属化合物から形成した電界効果トランジスタは、エンハンスマント形の挙動を示し、スイッチング素子としての動作を行うことが出来る。

【0078】この様な薄膜電界効果トランジスタ、又、スイッチング素子は液晶表示パネル等のTFTとして用

いることができるほか、本発明に係わる有機伝導性化合物からはラビング等による配向等、複雑なプロセスを必要とせず有機半導体薄膜が得られる。又、その形成に高温を必要とせず、ガラス基板等耐熱性の基板がいらないので、各種のプラスチックフィルム等の絶縁性支持体上有機半導体膜、又これを用いた薄膜トランジスタ、スイッチング素子等が形成でき、各画素単位で表示材料を駆動するための各種表示パネルの駆動素子となるTFTをフレキシブルなものとできるので好ましい。

10 【0079】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0080】実施例

以下に示す方法により電界効果トランジスタを作製した。作製した電界効果トランジスタの構成を示す断面図を図3に示した。

【0081】先ず、ポリエーテルスルホン(PES)フィルム(厚み100μm)からなる基板S上にスパッタリングによりクロム膜を製膜した。このクロム膜上にレジストパターンを形成した後、これをマスクとしてエッチングを行うことでクロム膜の一部を除去しゲート電極G、及び導電線(図示せず)を形成した。

【0082】次いで、絶縁体層IとしてSiO<sub>2</sub>膜をプラズマCVD法を用いて形成した。更に、スパッタリングによりクロム膜を製膜しソース電極基材B、ドレイン電極基材B、又、電極に接続する導電線パターン(図示せず)をやはりマスクを用いて形成した。

【0083】更に、形成したソース、ドレイン電極基材B、B上に塩化ニッケル(10%メタノール溶液)をパターンに従つてインクジェットプリンタを用いて適用した。

【0084】次いで、上記パターン上に、本発明に係わる有機伝導性化合物(例示化合物1)のテトラヒドロフラン溶液を全面、同様にインクジェットプリンタにより溶液を吹き付けることで塗布した後、乾燥して有機伝導性化合物からなる有機半導体膜Aを形成した。乾燥後、更に150°Cで30分加熱処理を行つた。尚、インクジェットプリンタは、ピエゾ振動子を用いたシェアモード型オンデマンド型ヘッドを上記生産態様向けに変更し、コニカ製インクジェットプリンタIGUAZU1044SDに搭載して用いた。

【0085】以上のようにして構成した積層体のソース、ドレイン電極基材B、B間に各電極基材から取り出した導電線を介して電位をかけても、ソース、ドレイン間に電流は観察されなかつたが、次いで、ゲート、ソース電極間に電位をかけ電界を発生させたところ電流が観察され、エンハンスマント形の電界効果トランジスタとしての効果が確認された。

【0086】

【発明の効果】簡単な工程で有機半導体膜を用い、ソ

ス、ドレイン、ゲート電極等、基板上に順次形成することによって、電界効果型トランジスタを構成することができた。

【図面の簡単な説明】

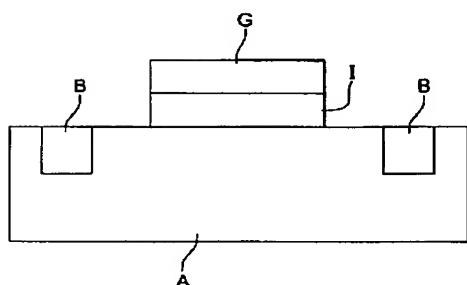
【図1】有機半導体膜を有する電界効果トランジスタの\*

\*一例を示す断面図である。

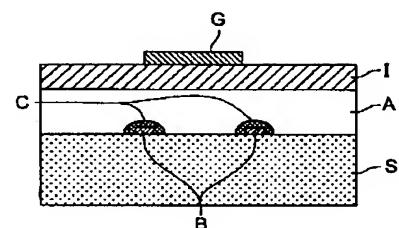
【図2】本発明の電界効果トランジスタの構成の一例を示す断面図である。

【図3】作製した電界効果トランジスタの構成を示す断面図である。

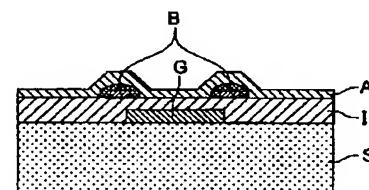
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5F110 AA16 BB01 CC01 CC03 CC05  
 DD01 DD02 EE01 EE02 EE03  
 EE04 EE06 EE41 EE42 EE43  
 EE44 FF01 FF02 FF21 FF27  
 FF30 GG05 GG42 GG58 HK01  
 HK02 HK03 HK04 HK07 HK09  
 HK14 HK21 HK31 HK32 HK33  
 HK42